

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

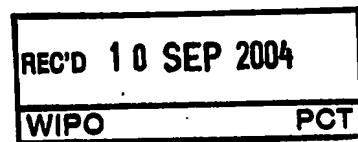
27.7.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2003年 7月31日
Date of Application:

出願番号 特願2003-283975
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-283975]



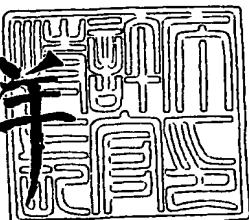
出願人 日産自動車株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川洋



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3076709

【書類名】 特許願
【整理番号】 NM03-00539
【提出日】 平成15年 7月31日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 H01M 10/40
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
 【氏名】 長山 森
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
 【氏名】 嶋村 修
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
 【氏名】 斎藤 崇光
【特許出願人】
 【識別番号】 000003997
 【氏名又は名称】 日産自動車株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100072349
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 八田 幹雄
 【電話番号】 03-3230-4766
【選任した代理人】
 【識別番号】 100102912
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 野上 敦
【選任した代理人】
 【識別番号】 100110995
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 奈良 泰男
【選任した代理人】
 【識別番号】 100111464
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 斎藤 悅子
【選任した代理人】
 【識別番号】 100114649
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 宇谷 勝幸
【選任した代理人】
 【識別番号】 100124615
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 藤井 敏史
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 001719
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

集電体上の電極活物質層において、前記電極活物質層表面から集電体側に向かって電解質塩の濃度勾配を有することを特徴とするゲル電解質電池用電極。

【請求項 2】

前記電極活物質層は、電解質塩の濃度が異なる薄膜層が複数積層されてなることを特徴とする請求項 1 に記載のゲル電解質電池用電極。

【請求項 3】

集電体上の電極活物質層において、前記電極活物質層表面から集電体側に向かって被膜形成材の濃度勾配を有することを特徴とするゲル電解質電池用電極。

【請求項 4】

前記電極活物質層は、被膜形成材の濃度が異なる薄膜層が複数積層されてなることを特徴とする請求項 3 に記載のゲル電解質電池用電極。

【請求項 5】

集電体上の電極活物質層において、前記電極活物質層表面から集電体側に向かって電解質塩および被膜形成材の濃度勾配を有することを特徴とするゲル電解質電池用電極。

【請求項 6】

前記電極活物質層は、電解質塩および被膜形成材の濃度が異なる薄膜層が複数積層されてなることを特徴とする請求項 5 に記載のゲル電解質電池用電極。

【請求項 7】

前記電極活物質層の厚さは、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のゲル電解質電池用電極。

【請求項 8】

(a) 電極活物質層を構成する電解質塩の添加量を変えることにより、電解質塩の濃度が異なる複数の電極スラリーを調製する段階と、

(b) 前記電極活物質層表面から集電体側に向かって電解質塩が濃度勾配を有するよう前に前記電極スラリーを集電体上に塗布して、電解質塩の濃度が異なる薄膜層を複数積層する段階と、を含むことを特徴とするゲル電解質電池用電極の製造方法。

【請求項 9】

(a) 電極活物質層を構成する被膜形成材原料の添加量を変えることにより、被膜形成材原料の濃度が異なる複数の電極スラリーを調製する段階と、

(b) 前記電極活物質層表面から集電体側に向かって被膜形成材原料が濃度勾配を有するよう前に前記電極スラリーを集電体上に塗布して、被膜形成材原料の濃度が異なる薄膜層を複数積層する段階と、を含むことを特徴とするゲル電解質電池用電極の製造方法。

【請求項 10】

(a) 電極活物質層を構成する電解質塩および被膜形成材原料の添加量を変えることにより、電解質塩および被膜形成材原料の濃度が異なる複数の電極スラリーを調製する段階と、

(b) 前記電極活物質層表面から集電体側に向かって電解質塩および被膜形成材原料が濃度勾配を有するよう前に前記電極スラリーを集電体上に塗布して、電解質塩および被膜形成材原料電極活物質の濃度が異なる薄膜層を複数積層する段階と、を含むことを特徴とするゲル電解質電池用電極の製造方法。

【請求項 11】

前記 (b) の段階において前記薄膜層は、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の厚さに塗布することを特徴とする請求項 8 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のゲル電解質電池用電極の製造方法。

【請求項 12】

前記 (b) の段階において、インクジェット法により前記電極スラリーを集電体上に塗布することを特徴とする、請求項 8 ~ 11 のいずれか 1 項に記載のゲル電解質電池用電極の製造方法。

【請求項 13】

前記インクジェット法は、ピエゾ型であることを特徴とする請求項12に記載のゲル電解質電池用電極の製造方法。

【請求項14】

請求項1～7のいずれか1項に記載のゲル電解質電池用電極、または、請求項8～13のいずれか1項に記載の方法により製造されるゲル電解質電池用電極、を用いてなることを特徴とするゲル電解質電池。

【請求項15】

リチウムイオン二次電池であることを特徴とする請求項14に記載のゲル電解質電池。

【請求項16】

集電体と正極電解質層表面から集電体側に向かって電解質塩の濃度が大きくなるように濃度勾配を有する正極活性物質層とからなる正極と、

集電体と負極電解質層表面から集電体側に向かって電解質塩の濃度が小さくなるように濃度勾配を有する負極活性物質層とからなる負極と、

電解質層と、を有することを特徴とする請求項14または15に記載のゲル電解質電池。

。 【請求項17】

集電体と正極電解質層表面から集電体側に向かって電解質塩の濃度が小さくなるように濃度勾配を有する正極活性物質層とからなる正極と、

集電体と負極電解質層表面から集電体側に向かって電解質塩の濃度が大きくなるように濃度勾配を有する負極活性物質層とからなる負極と、

電解質層と、を有することを特徴とする請求項14または15に記載のゲル電解質電池

。 【請求項18】

前記負極活性物質層は、さらに、負極電解質層表面から集電体側に向かって被膜形成材の濃度が大きくなるように濃度勾配を有することを特徴とする請求項16または17に記載のゲル電解質電池。

【請求項19】

負極活性物質層は、負極電解質層表面から集電体側に向かって被膜形成材の濃度が大きくなるように濃度勾配を有することを特徴とする請求項14または15に記載のゲル電解質電池。

【請求項20】

バイポーラ型の電池であることを特徴とする請求項14～19のいずれか1項に記載のゲル電解質電池

【請求項21】

請求項14～20のいずれか1項に記載のゲル電解質電池を複数個接続して構成した組電池。

【請求項22】

請求項14～20のいずれか1項に記載のゲル電解質電池、または、請求項21に記載の組電池を搭載することを特徴とする車両。

【書類名】明細書

【発明の名称】ゲル電解質電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、小型高出力のゲル電解質電池に係り、特に複数のゲル電解質電池を組み合わせて電気自動車等のモータ駆動用電池として好適なゲル電解質電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、環境保護運動の高まりを背景として電気自動車（EV）、ハイブリット自動車（HEV）、燃料電池車（FCV）の導入を促進すべく、これらのモータ駆動用電池の開発が行われている。この用途には、繰り返し充電可能な二次電池が使用される。EV、HEV、FCVのモータ駆動のような高出力及び高エネルギー密度が要求される用途では、単一の大型電池は事実上作れず、複数個の電池を直列に接続して構成した組電池を使用することが一般的であった。また、このような組電池を構成する一個の電池として、薄型ラミネート電池を用いることが提案されている。（例えば、特許文献1参照。）

この薄型ラミネート電池は、Liイオン電池の外装容器を金属製シート材料にえた電池となっている。具体的には、容器内外で水蒸気および酸素などの気体の交換が行われないようアルミニウム箔などの金属薄膜と、ポリエチレンテレフタレートなどの金属薄膜を物理的に保護する樹脂フィルムおよび、アイオノマーなどの熱融着性樹脂フィルムを重ね合わせて多層化したラミネートシートが用いられている。

【0003】

外装容器は平面視で矩形状をなし、所定の薄型をなしている。外装容器に板状の正極および負極を挿入し、液状の電解質を封入することで電池としている。このような薄型ラミネート型電池は、個々に金属製の外装容器を持たないため軽量であり、過充電等に容器内の圧力が高圧となり破裂に至った場合でも、金属容器に比べて衝撃が少ないので、モータ駆動用電池として好適である。

【特許文献1】特開2003-151526号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従来の薄型ラミネート電池においては、正極や負極を製造する際、集電箔に正極材料、負極材料をコータ等により塗布して、正極材料および負極材料の濃度を均一に形成させるため次のような問題が発生している。

【0005】

従来の薄型ラミネート電池において、高い電流レートの放電を行った場合、電極内に含まれる電解質中のLiイオンが急激に電極活性物質中に取り込まれて電極内のLiイオン濃度が低下すると、セパレーター内の電解質からLiイオンが供給される。固体電解質の場合、電極/セパレーター間の界面が固体同士の接触となるため、界面抵抗が高くなる場合があった。そのため、セパレーター内でのLiイオン伝導度が低くなつて、電池の内部抵抗が高くなるので、大電流での充放電したときの充放電容量が低下するという問題があつた。

【0006】

そこで、ゲル電解質を用いた電池が広く検討され、ほぼ実用化レベルに至っているが、高い電流レートの放電時には十分な電池性能を發揮するのが困難であった。

【0007】

従つて、本発明が目的とするところは、高い電流レート放電において、優れた電池性能を發揮できるゲル電解質電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らが上記問題に鑑みて鋭意検討を行った結果、電極内において電解質組成を変

化させた電極活物質層をバターニングすることにより、上記問題が解決されることを見出した。

【0009】

すなわち、本発明は、集電体上の電極活物質層において、前記電極活物質層表面から集電体側に向かって電解質塩の濃度勾配を有することを特徴とするゲル電解質電池用電極を提供することである。

【発明の効果】

【0010】

本発明のゲル電解質電池用電極を用いることにより、高い電流レート放電においても優れた電池性能を発揮できるゲル電解質電池を提供することが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の第1は、集電体上の電極活物質層において、前記電極活物質層表面から集電体側に向かって電解質塩の濃度勾配を有することを特徴とするゲル電解質電池用電極に関する。

【0012】

参考までに、一般的なゲル電解質電池用電極および電解質層の模式図を図1に示す。図1において、1枚の集電体1上にコーティング等で電極材料の濃度分布が均一に形成された電極活物質層2が形成された電極上に、さらに電解質層（電解質膜）3が形成されている構造となっている。電極活物質層2内には、電極活物質4、および、電極活物質4間の空隙に電解質5が含まれている。かような電池において放電を行った場合、電極活物質層2内部の電解質5に存在するLiイオンが急激に電極活物質4内に吸収される。これにより、電極活物質層2内部の電解質5に存在するLiイオン濃度が低下すると、電解質層3からLiイオン6が拡散して供給されるのである。このように、電極活物質層2内部のLiイオンの濃度変化に応じて、Liイオン6が電解質層3を出入りするのと同時に、電子が集電体1から導電化材（図示せず）を通って移動し、電極反応が進行するのである。

【0013】

集電体1からの電子の移動速度に対して電解質層3から供給されるLiイオン6は拡散速度が遅く、電極の奥の方まで拡散し難い。よって、高レート充放電時には電極内でLiイオンの枯渇が生じる。従って、電極集電体側のLiイオンの濃度変化に応じた電極内のLiイオンの拡散が間に合わず過電圧が発生し、十分な放電容量が得られない。すなわち、これらは電解質層からのLiイオンの電極における拡散が律速となる。

【0014】

本発明者らはこれに着目して鋭意検討を行った結果、集電体上の電極活物質層において、前記電極活物質層表面から集電体側に向かって電解質塩の濃度勾配を有することにより、過電圧が発生する現象を回避もしくは軽減できることを見出した。

【0015】

例えば、リチウムイオン二次電池の場合、電解質塩はLiイオンを含む。

【0016】

Liイオンの濃度と伝導度とは、次のような関係を持っている。電極中のLiイオン濃度を高くしていくとLiイオン伝導度も高くなる。しかし、Liイオン濃度を高くし過ぎると、Liイオン伝導度は低下する。これは、Liイオン濃度が高すぎると電解質の粘度が高くなることに起因してLiイオンの移動が制限されたためLiイオン伝導度が低くなるのである。

【0017】

本発明の電極は、かような関係を利用して、電極活物質層表面が最適なLiイオン伝導度を示す電解質塩濃度となるよう電解質塩の濃度勾配を有する電極活物質層を設定するのが好ましい。以下に、本発明の電極の好ましい一実施形態を示す。

【0018】

図2は、電極活物質層2表面から集電体1側に向かって電解質塩の濃度が高くなるよう

に濃度勾配を有する電極活物質層2を有する電極である。かような電極は、集電体1付近の電極活物質層2にLiイオンが多く存在するため、Liイオンの枯渇が生じ難い。また、電解質層3からのLiイオン6が拡散する稼動力として、電荷移動だけでなく濃度勾配による移動が加わるため、電極内において、Liイオン6がスムーズに拡散を行えるのである。

【0019】

かのような電極とは逆に、本発明の電極が電極活物質層表面から集電体側に向かって電解質塩の濃度が低くなるように濃度勾配を有した場合、電極活物質層表面にはLiイオンが多く存在するためLiイオンを放出し易く、さらには、Liイオンの濃度勾配により電極内でLiイオンがスムーズに拡散を行えるのである。

【0020】

かような濃度勾配を有する電極活物質層は、特に限定されないが、好ましくは電解質塩の濃度が異なる薄膜層が複数積層されてなる。前記薄膜層の積層数は、少なくとも2層以上、より好ましくは3層以上、積層するのがよい。これは、薄膜層の積層数が2層より少ないと、例えば、たとえばイオンの濃度を上げた場合には急速放電は可能になるが、通常速度での容量が低下し、逆にイオンの濃度を下げた場合には通常速度での容量は向上するが、急速放電が難しくなる恐れがあるためである。

【0021】

本発明の電極において用いられる電解質塩としては、特に限定されないが、BETI(リチウムビス(パーカルオロエチレンスルホニルイミド)、Li($C_2F_5SO_2$)₂Nとも記載)、LiBF₄、LiPF₆、LiN(SO₂CF₃)₂、LiN(SO₂C₂F₅)₂、LiBOB(リチウムビスオキサイドボレート)またはこれらの混合物などが挙げられる。

【0022】

上述した電極の構成要素について以下に説明する。

【0023】

本発明で用いることのできる集電体としては、特に制限されるものではなく、従来公知のものを利用することができます。例えば、アルミニウム箔、ステンレス(SUS)箔、ニッケルとアルミニウムのクラッド材、銅とアルミニウムのクラッド材、SUSとアルミニウムのクラッド材あるいはこれらの金属の組み合わせのめっき材などが好ましく使える。また、金属表面に、アルミニウムを被覆させた集電体であってもよい。また、場合によつては、2つ以上の金属箔を張り合わせた集電体を用いてもよい。複合集電体を用いる場合は、正極集電体の材料としては、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、SUS、チタンなどの導電性金属を用いることができるが、アルミニウムが特に好ましい。一方、負極集電体の材料としては、例えば、銅、ニッケル、銀、SUSなどの導電性金属を用いることができるが、SUS及びニッケル等が特に好ましい。また、複合集電体においては、正極集電体と負極集電体とは、互いに直接あるいは第三の材料からなる導電性を有する中間層を介して電気的に接続していれば良い。

【0024】

複合集電体における正極集電体および負極集電体の各厚みは、通常通りでよく両集電体とも、例えば、1~100μm程度である。好ましくは集電体(複合集電体を含む)の厚さが1~100μm程度であるのが電池の薄型化の観点からは望ましい。

【0025】

本発明の電極が正極として用いられた場合、正極における電極活物質層(以下、単に「正極層」とも記載する。)内では、正極活物質およびイオン伝導性を高めるための電解質塩が含まれ、これらの他に電子伝導性を高めるための導電材、接着材、および電解質などが含まれ得る。

【0026】

正極活物質としては、遷移金属とリチウムとの複合酸化物であるリチウム-遷移金属複合酸化物が好適に使用できる。正極活物質として、具体的には、LiCoO₂などのLi

・Co系複合酸化物、LiNiO₂などのLi・Ni系複合酸化物、スピネルLiMn₂O₄などのLi・Mn系複合酸化物、LiFeO₂などのLi・Fe系複合酸化物およびこれらの遷移金属の一部を他の元素により置換したものなどが使用できる。これらリチウム一遷移金属複合酸化物は、反応性、サイクル耐久性に優れ、低コストな材料である。そのためこれらの材料を電極に用いることにより、出力特性に優れた電池を形成することができる点で有利である。この他、LiFePO₄などの遷移金属とリチウムのリン酸化合物や硫酸化合物；V₂O₅、MnO₂、TiS₂、MoS₂、MoO₃などの遷移金属酸化物や硫化物；PbO₂、AgO、NiOOHなどが挙げられる。

【0027】

正極活物質の粒径は、0.1～50μm、より好ましくは1～20μmであるとよい。正極活物質の粒径が、0.1μm未満だと、製造が困難で好ましい充放電特性を得られない恐れがあり、50μmを超えると、正極活物質層内に塗りこむことが困難になる恐れがあるため、上記範囲が好ましい。

【0028】

導電材としては、アセチレンブラック、カーボンブラック、グラファイト等が挙げられる。

【0029】

結着材としては、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、SBR、ポリイミドなどが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。

【0030】

電解質塩は、上述の通りであるため、ここではその説明を省略する。

【0031】

電解質層にゲル電解質や電解液をセパレーターに含浸させて用いる場合には、正極層に電解質が含まれていなくてもよく、正極活物質微粒子同士を結びつける従来公知のバインダが含まれていればよい。

【0032】

電解質は、Liイオン伝導性をより向上させるためにゲル電解質が好ましい。ゲル電解質は、イオン導電性を有する全固体高分子電解質に、電解液を含んだものであるが、さらに、リチウムイオン伝導性を持たない電解質高分子（ホストポリマー）の骨格中に、同様の電解液を保持させたものも含まれる。

【0033】

ここで、ゲル電解質に含まれる電解液（電解質塩および可塑剤）としては、通常リチウムイオン電池で用いられるものであればよく、例えば、LiBOB（リチウムビスオキサイドボレート）、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiAsF₆、LiTaF₆、LiAlCl₄、Li₂B₁₀C₁₁等の無機酸陰イオン塩、LiCF₃SO₃、Li(CF₃SO₂)₂N、Li(C₂F₅SO₂)₂N等の有機酸陰イオン塩の中から選ばれる、少なくとも1種類の電解質塩を含み、プロピレンカーポネート（PC）、エチレンカーポネート（EC）等の環状カーポネート類；ジメチルカーポネート、メチルエチルカーポネート、ジエチルカーポネート等の鎖状カーポネート類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジブロキシエタン等のエーテル類；γ-ブチロラクトン等のラクトン類；アセトニトリル等のニトリル類；プロピオン酸メチル等のエステル類；ジメチルホルムアミド等のアミド類；酢酸メチル、蟻酸メチルの中から選ばれる少なくともから1種類または2種以上を混合した、非プロトン性溶媒等の有機溶媒（可塑剤）を用いたものなどが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。

【0034】

ゲル電解質に用いられるリチウムイオン伝導性を持たない電解質高分子としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリビニルクロライド（PVC）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）などのゲル化ポリマーを形成するモノマーが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。なお、PAN

、PMMAなどは、どちらかと言うとイオン伝導性がほとんどない部類に入るものであるため、上記イオン伝導性を有する高分子とすることもできるが、ここではゲル電解質に用いられるリチウムイオン伝導性を持たない高分子として例示したものである。

【0035】

ゲル電解質中の電解質高分子と電解液との比率（質量比）は、使用目的などに応じて決定すればよいが、2:98~90:10の範囲である。すなわち、電極活物質層の外周部からの電解質の染み出しについても、絶縁層や絶縁処理部を設けることで効果的にシールすることができる。そのため、上記ゲル電解質中の電解質高分子と電解液との比率（質量比）に関しても、比較的電池特性を優先したものとすることができる。

【0036】

本発明の電極が負極として用いられた場合、負極における電極活物質層（単に、「負極層」とも記載する。）内では、負極活物質およびイオン伝導性を高めるための電解質塩が含まれ、他に、電子伝導性を高めるための導電材、接着材、電解質、被膜を形成するための被膜形成材などが含まれ得る。

【0037】

負極活物質および被膜形成材の種類以外は、基本的に「正極層」の項で記載した内容と同様であるため、ここでは説明を省略する。

【0038】

負極活物質としては、各種の天然黒鉛や人造黒鉛、例えば繊維状黒鉛、鱗片状黒鉛、球状黒鉛などの黒鉛類、および各種のリチウム合金類などが挙げられる。具体的には、カーボン、グラファイト、金属酸化物、リチウム-金属複合酸化物などを用いることができるが、好ましくはカーボンまたはリチウム-遷移金属複合酸化物である。これらカーボンまたはリチウム-遷移金属複合酸化物は、反応性、サイクル耐久性に優れ、低成本な材料である。そのため、これらの材料を電極に用いることにより、出力特性に優れた電池を形成することができる。なお、リチウム-遷移金属複合酸化物としては、例えば、Li₄Ti₅O₁₂などのリチウム-チタン複合酸化物などを用いることができる。また、カーボンとしては、例えば、黒鉛（グラファイト）、ハードカーボン、ソフトカーボンなどを用いることができる。

【0039】

被膜形成材は、特に負極表面にゲル電解質の還元分解による分解生成物被膜（固体電解質界面；SEI被膜）を形成させるための各種添加剤のことである。形成される被膜に求められる特性としては、薄くてイオン伝導性が高く、かつ、電極内部への電解質の侵入を抑制する等が挙げられる。

【0040】

被膜形成材原料としては、無水琥珀酸、1,6-ジオキサスピ[4,4]ノナン-2,7-ジオン、1,4-ジオキサスピロ[4,5]デカン-2-オン等の外、ビニレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、カテコールカーボネート等のカーボネート類、12-クラウン-4-エーテル等の環状エーテル、無水グルタル酸等の酸無水物、シクロペンタノン、シクロヘキサン等の環状ケトン、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン等のスルトン類やチオカーボネート類を含む含硫黄化合物、イミド類を含む含窒素化合物を挙げることができる。

【0041】

被膜形成材原料として、より好ましくは、-OS(=O)2-結合を有するスルトン類を含む含硫黄化合物またはその誘導体が好ましく、その具体例としては、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、2,3-ジメチルブテンスルトン、2-エトキシペンタフルオロプロパン-1,2-スルトン、ジメチルサルフェート、ジエチルサルフェート、エチルメタンスルフォネートなどが挙げられる。かような被膜形成材原料を用いることにより、負極表面の被膜にリチウムイオウ化合物が混入し、被膜内部のイオン伝導性が増し、イオン輸送がスムーズに行われるようになる。

【0042】

本発明の電極は、集電体上の電極活物質層において、前記電極活物質層表面から集電体側に向かって被膜形成材の濃度勾配を有する電極であってもよい。被膜形成材も高レート充放電時には、Liイオンの拡散を妨げる原因となる。従って、例えば、負極活物質層表面から集電体側に向かって被膜形成材の濃度が大きくなるように負極活物質層を設計すると、負極活物質層表面の被膜形成材の濃度を減少でき、Liイオンがスムーズに拡散を行えるのである。

【0043】

被膜形成材の濃度勾配を有する電極は、被膜形成材が均一に高い濃度で形成されている電極と比べると、Liイオンがスムーズに拡散を行える。また、被膜形成材が均一に薄い濃度で形成されている電極と比べると、被膜形成材の濃度勾配を有する電極の方が、負極の安定性が増す。

【0044】

本発明の電極として、好ましくは集電体上の電極活物質層において、前記電極活物質層表面から集電体側に向かって電解質塩および被膜形成材の濃度勾配を有することにより、高レート充放電時において、より優れた効果を發揮できる。電解質塩および被膜形成材の濃度勾配の形態は、所望の電極が得られるように適宜決定すればよい。

【0045】

本発明の電極（正極および負極）において、電極活物質層の厚さは1～100μm、好ましくは5～50μm、電極活物質層の厚さが1μm未満であると、電極内に濃度勾配を形成するのが極めて困難であり、電極活物質層の厚さが100μmを超えると、イオンの拡散距離が大きくなり高出力を得られなくなる恐れがあるため、上記範囲が好ましい。

【0046】

本発明の第2は、上述した電極の製造方法である。すなわち、(a) 電極活物質層を構成する電解質塩の添加量を変えることにより、電解質塩の濃度が異なる複数の電極スラリーを調製する段階と、(b) 前記電極活物質層表面から集電体側に向かって電解質塩が濃度勾配を有するように前記電極スラリーを集電体上に塗布して、電解質塩の濃度が異なる薄膜層を複数積層する段階と、を含むことを特徴とするゲル電解質電池用電極の製造方法である。

【0047】

かような方法を用いることにより、電解質塩の濃度が異なる薄膜層を複数積層して、電極活物質層表面から集電体側に向かって電解質塩が濃度勾配を有する電極を製造することができる。

【0048】

・正極の製造

上記(a)段階において、正極に用いる電極スラリー（以下、単に「正極スラリー」とも称する。また、実施例においては、単に「正極インク」とも称する。）を調製する場合、正極スラリーは正極活物質および電解質塩を含む溶液である。他成分として、導電材、結着材、ゲル電解質の原料である電解質高分子、重合開始剤などが任意で含まれる。

【0049】

例えば、正極スラリーは、正極活物質および電解質塩を含む溶媒中に、導電材、結着材などを添加し、ホモミキサー等で攪拌することで得られる。これと同様にして、溶媒または電解質塩の添加量を変えて、所望の濃度勾配が得られるように複数の正極スラリーを調製する。

【0050】

正極活物質、導電材、結着材、電解質高分子および電解質塩は、上述した通りであるため、ここではその説明を省略する。N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、n-ピロリドンなどのスラリー粘度調整用溶媒は、正極用スラリーの種類に応じて適宜選択すればよい。

【0051】

正極活物質の粒径は、正極活物質層内に塗りこむ観点から、50μm以下、好ましくは

0. 1~50 μm、より好ましくは1~20 μmであるのが好ましい。

【0052】

重合開始剤は、重合方法（熱重合法、光重合法、放射線重合法、電子線重合法など）や重合させる化合物に応じて適宜選択する必要がある。例えば、光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール、熱重合開始剤としてアソビスイソブチロニトリルなどが挙げられるが、これらに制限されるべきものではない。

【0053】

正極活物質、電解質塩、導電材、接着材、電解質高分子の添加量は、電池の使用目的等に応じて調節すればよい。重合開始剤の添加量は、ゲル電解質用の電解質高分子に含まれる架橋性官能基の数に応じて決定される。通常は上記電解質高分子に対して0.01~1質量%程度である。

【0054】

上記(b)段階において、集電体に正極スラリーを塗布する方法としては、スクリーン印刷法、スプレーコート法、静電スプレーコート法、インクジェット法などが挙げられる。

。

【0055】

インクジェット法とは、正極スラリーをインクジェット用インクとして用い、インクジェットのノズルから正極スラリーを液滴として集電体上に塗布する方法であり、集電体上の所要領域に所望の均一かつ薄い塗布膜厚を形成させることができ、最適なパターンで正極スラリーを塗布することができるため好ましい。「最適なパターンで正極スラリーを塗布する」とは、インクジェット法により正極スラリーを塗布する際に、電解質塩が所望の濃度勾配を有するように正極スラリーを集電体上に塗布することを意味する。

【0056】

インクジェット法は、一般にドロップオンデマンド方式として知られている、電圧を印加すると変形するセラミックス（ピエゾ素子）を用いて液体を吐出する、ピエゾ型を用いることが好ましい。ピエゾ型のインクジェット法は、正極スラリーに含まれる電極材料の熱安定性に優れ、塗布する正極スラリー量（インク量）を可変することができる。さらには、比較的高粘度の液体を他のインクジェットヘッドに比べて確実・安定に、かつ精確に吐出することができ、粘度10 Pa·s (100 cP) 程度までの液体の吐出に有効に用いることができる。

【0057】

ピエゾ型のインクジェットヘッド内部は、一般的に、正極スラリー（インク）を貯留するインク溜が形成され、このインク溜はインク導入口部を介してインク導入部前記インク溜に連なっている構造を有する。インクジェットヘッドの下方部位には、ノズルが多数配列形成されている。また、インクジェットヘッドの上方部位には、前記インク溜内の塗布液をノズルから吐出するための圧電素子と、この圧電素子を動作させるためのドライバーとが配備されている。かようなインクジェットヘッドの構造は一実施形態に過ぎず、特にこれが配備されている。また、市販のものを用いてもよい。なお、正極スラリーを塗布する金属箔限定されない。また、市販のものを用いてもよい。なお、正極スラリーを塗布する金属箔などがインクジェットプリンターに供給するのが困難である場合には、金属箔などを上質紙等に貼り付けてインクジェットプリンターに供給してもよい。

【0058】

インク導入部がプラスチックであった場合、正極スラリーに含まれ得る溶媒が、前記プラスチック部分を溶解させる恐れがある。従って、インク導入部は金属製のものが好ましい。

【0059】

また、正極スラリーは、25℃での粘度が、0.1~100 cP、好ましくは0.5~10 cP、より好ましくは1~3 cPとするのがよい。粘度が0.1 cP未満の正極スラリーをインクジェット用インクとして用いると、液量を制御できなくなる恐れがある。また、粘度が100 cPを超えた正極スラリーをインクジェット用インクとして用いると、ノズルを通過できなくなる恐れがあるため上記範囲が好ましい。粘度は、L型粘度計、回

転式粘度計などにより測定することができる。

【0060】

粘度が高い正極スラリーをインクジェット用インクとして用いた場合、集電体上に塗布した後の正極スラリーに筋やかすれを生じる恐れがある。かような場合は、前記インク溜にヒーターを取り付け、正極スラリーを温めて適正な粘度にするとよい。また、インクの粘度が低く、正極活物質がインク溜内で沈殿する場合は、インク溜を回転翼などで攪拌するといよ。

【0061】

インクジェット法により正極スラリーを塗布する方法として、特に限定されないが、例えば、(1) インクジェットヘッドを一つ設け、その複数の微小径ノズルの液体吐出動作を、それぞれ独立に制御することにより、集電体表面に液滴を最適なパターンで塗布する方法、(2) インクジェットヘッドを複数設けるとともに、これらインクジェットヘッドの液体吐出動作を独立に制御して、集電体表面に液滴を最適なパターンで塗布する方法、などが挙げられる。かような方法により所望の最適パターンを短時間で形成することができる。

【0062】

上記(1)および(2)において、「液体吐出動作を独立に制御する」には、特に限定されないが、例えば、上述のインクジェットヘッドを用いたインクジェットプリンターを、市販のコンピューターなどに連結させ、パワーポイント(マイクロソフト社製)、AutoCAD(Autoodesk社製)、などのソフトにより所望するパターンを作成して、かようなソフトからの電気信号により制御を行えばよい。

【0063】

上記(1)の方法を用いて集電体上に最適なパターンで正極スラリーを塗布する方法としては、例えば、複数の微小径ノズルの液体吐出動作を、それぞれ独立に制御することにより、集電体表面に、正極スラリーを塗布して薄膜層を形成した後、電解質塩の濃度がより少ない正極スラリーを塗布して薄膜層を形成し、かような操作を繰り返して異なる濃度の正極スラリーからなる薄膜層を複数積層し、所望の濃度勾配を得る方法が挙げられる。電解質塩の濃度が異なる正極スラリーの液滴を吐出・混合して薄膜層を形成する。さらに電解質塩の濃度が異なる正極スラリーの液滴を吐出・混合して薄膜層を形成する。さらに電解質塩の濃度が異なる薄膜層を所望の濃度勾配が得られるように複数積層する方法が挙げられる。

【0064】

また、上記(2)の方法を用いて集電体上に最適なパターンで正極スラリーを塗布する方法としては、例えば、複数設けられたインクジェットヘッドを、それぞれ独立に制御することにより、電解質塩の濃度が異なる正極スラリーの液滴を吐出・混合して薄膜層を形成する。さらに、電解質塩の濃度が異なる薄膜層を所望の濃度勾配が得られるように複数積層し、所望の濃度勾配を得る方法が挙げられる。

【0065】

インクジェットヘッドから吐出させる正極スラリーの液滴の粒径は、薄膜層の厚さとの関連から、1~500μm、好ましくは1~100μmとするのが好ましい。

【0066】

また、塗布する薄膜層の膜厚は、所望の厚さの電極活物質層が得られるように適宜調整すればよく、1~100μm、好ましくは5~50μmである。塗布する薄膜層の厚さが1μm未満だと電池としての容量が極めて少なくなる恐れがあり、100μmを超えると電極内のイオンの拡散距離が長くなり、抵抗が大きくなる恐れがあるため、上記範囲が好ましい。また、正極活物質層において、複数積層される薄膜層の厚さは、それぞれが均一である必要はなく、所望する電極特性が得られるように、適宜決定すればよい。

【0067】

塗布した正極スラリーを乾燥させる手段としては、通常の雰囲気、好ましくは真空雰囲気下、20~200℃、好ましくは80~150℃で、1分~8時間、好ましくは3分~1時間、行えればよい。しかし、これに限定されず、塗布した正極スラリーに含まれる溶媒

量などに応じて適宜決定すればよい。

【0068】

正極スラリーに含まれる電解質高分子を重合させる場合の重合方法としては、重合開始剤に応じて適宜決定すればよいが、例えば、光重合開始剤を用いた場合には、大気中でも可能であるが、好ましくはアルゴン、窒素などの不活性雰囲気下、より好ましくは真空雰囲気下、0～150℃、好ましくは20～40℃で、1分～8時間、好ましくは5分～1時間、紫外線を照射して行う方法などが挙げられる。

【0069】

本発明の正極は、上述した製造方法に限定されない。他に、例えば、電解質層または電解質を含浸させたセパレーターなどの基材上に正極スラリーを複数積層してもよく、この場合は、電解質塩濃度を所定の濃度に調整した正極スラリーを塗布し、所望の濃度勾配が得られるように積層すればよい。その後、乾燥および重合を行った正極スラリー上に集電体を接着させ正極を作製する方法なども挙げられる。

【0070】

・負極の製造

上記(a)段階において、負極に用いる電極スラリー（以下、単に「負極スラリー」とも称する。また、実施例においては、単に「負極インク」とも称する。）を調製する場合、負極スラリーは負極活物質および電解質塩を含む溶液である。他成分として、導電材、結着材、ゲル電解質の原料である電解質高分子、重合開始剤、被膜形成材原料などが任意で含まれる。

【0071】

負極活物質、導電材、結着材、電解質高分子、電解質塩、重合開始剤、溶媒、被膜形成材原料は、上述した通りであるため、ここではその説明を省略する。

【0072】

負極活物質の粒径は、負極活物質層内に塗りこむ観点から、50μm以下、より好ましくは0.1～20μmであるのが好ましい。

【0073】

上記(b)段階において、集電体に負極スラリーを塗布する方法としては、正極スラリーを塗布する方法と同様にして行えばよく、ここではその説明を省略する。

【0074】

上述した製造方法は、電解質塩が所望の濃度勾配を有するように電極を形成する方法である。しかし、これに限定されず、被膜形成材が所望の濃度勾配を有するように電極を形成してもよい。かような方法としては、(a)電極活物質層を構成する被膜形成材原料の添加量を変えることにより、被膜形成材原料の濃度が異なる複数の電極スラリーを調製する段階と、(b)前記電極活物質層表面から集電体側に向かって被膜形成材原料が濃度勾配を有するように前記電極スラリーを集電体上に塗布して、被膜形成材原料の濃度が異なる薄膜層を複数積層する段階と、を含む方法である。

【0075】

また、他の方法として、電解質塩および被膜形成材が所望の濃度勾配を有するように電極を形成してもよい。すなわち、(a)電極活物質層を構成する電解質塩および被膜形成材原料の添加量を変えることにより、電解質塩および被膜形成材原料の濃度が異なる複数の電極スラリーを調製する段階と、(b)前記電極活物質層表面から集電体側に向かって電解質塩および被膜形成材原料が濃度勾配を有するように前記電極スラリーを集電体上に塗布して、電解質塩および被膜形成材原料の濃度が異なる薄膜層を複数積層する段階と、を含む方法である。

【0076】

なお、本発明において電極（正極および負極）の作製は、電極内部に水分等が混入するのを防止する観点から、露点-20℃以下で作製するのがよい。

【0077】

本発明の第3は、本発明の電極を用いたゲル電解質電池である。上述の通り、高レート

充放電に耐えられる本発明の電極を用いることにより、優れた性能を有する電池が得られる。

【0078】

例えば、集電体と正極電解質層表面から集電体側に向かって電解質塩の濃度が大きくなるように濃度勾配を有する正極活性物質層とからなる正極と、集電体と負極電解質層表面から集電体側に向かって電解質塩の濃度が小さくなるように濃度勾配を有する負極活性物質層とからなる負極と、電解質層と、を有する電池とした場合、高レート放電に特化した電池とすることができる。

【0079】

高レート放電時、電極内の電解質塩の濃度が一定であった従来の電池では、正極内でLiイオンが枯渇する恐れがあった。また、負極において電解質塩の濃度を均一にした場合、Liイオン伝導度が低くなる恐れがある。しかし、本発明の電池における負極は、電解質塩が上述の濃度勾配を有するため、Liイオンを放出し易い。また、正極は、集電体付近の正極活性物質層の電解質塩濃度が高くなるように濃度勾配を有する。これにより、Liイオンが拡散し易く、また、集電体付近の正極活性物質層には電解質塩が多く含まれているため、Liイオンの枯渇が生じず、過電圧を防ぐことができる。

【0080】

高レート充電時の電池においては、上述の放電時の電極（正極および負極）と逆の濃度勾配を形成させればよい。すなわち、集電体と正極電解質層表面から集電体側に向かって電解質塩の濃度が小さくなるように濃度勾配を有する正極活性物質層とからなる正極と、集電体と負極電解質層表面から集電体側に向かって電解質塩の濃度が大きくなるように濃度勾配を有する負極活性物質層とからなる負極と、電解質層と、を有することにより、回生などの高レート充電に特化した電池とすることができます。ここで、「回生」とは、例えば、発進や加速にモーターを使うハイブリッド電気自動車において、ブレーキを踏むことで車両の運動エネルギーにより放電時とは逆にモーターを車両の運動エネルギーにより回転させ、かような回転によって充電を行うことである。

【0081】

上述の高レート放電および高レート充電に特化した電池を、組み合わせることにより、短時間に大電流の充放電を行うことができ、ハイブリッド電気自動車などへ用いるのに適している。

【0082】

また、本発明の電池において、負極活性物質層が、負極電解質層表面から集電体側に向かって被膜形成材の濃度が大きくなるように濃度勾配を有することにより、Liイオン伝導度を高くすることが可能となる。被膜形成材はLiイオン伝導度を低下させる原因となることから、かような濃度勾配を有することにより、被膜形成材の濃度を減少でき、高速な充放電に特化した電池とすることが可能となる。上述した高レート放電または高レート充電に特化した電池における負極において、かような被膜形成材の濃度勾配をさらに有することが好ましい。これにより、高レート充放電により特化した電池とすることができます。

【0083】

本発明の電池における電解質層としては、ゲル電解質が好ましく用いられる。かような電解質層を形成するための電解質スラリー（実施例においては、単に「電解質インク」とも称する。）としては、電解質高分子および電解質塩を含み、他に、重合開始剤、および、溶媒などが含まれ得る。これらの調製方法としては、所望の高分子電解質層が得られるように、適宜決定すればよい。

【0084】

電解質高分子、および、電解質塩は、上述の通りであるため、ここではその説明を省略する。

【0085】

ゲル電解質の形成方法としては、例えば、電解質高分子が含有された電解液を使用してモノマーを重合させる方法により形成されるが、形成のための手法は限定されない。この

時の電解質高分子、電解液、およびこれらの割合としては、上述したのと同様であるため、ここではその記載を省略する。

【0086】

しかし、本発明では、ゲル電解質に含まれる電解液の量は、ゲル電解質内部で略均一になるようにしてもよいし、中心部から外周部に向けて傾斜的に少なくしてもよい。前者は、より広範囲で反応性を得ることができるため好ましく、後者は、外周部の全固体高分子電解質部の電解液に対するシール性を高めることができる点で好ましい。

【0087】

ゲル電解質層の厚さは、内部抵抗を低減させるには薄ければ薄いほど良いと言える。電解質層の厚さは、0.1～100μm、好ましくは1～50μm、より好ましくは5～20μmとするのがよい。なお、ここでいう電解質層の厚さは、正極と負極との間に設けられる電解質層の厚さをいう。当該電解質層の形成方法によっては、厚さの同じまたは異なる複数の電解質層の薄膜を貼り合せる、または、インクジェット法により塗布する、などして形成されることもあり得るが、こうした場合でも上記に規定する電解質層の厚さは、これら複数の電解質層の薄膜を貼り合せるなどして形成される電解質層の厚さである。

【0088】

本発明のゲル電解質電池の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、上述した説明と同様に集電体上に正極活性物質層を作製した後に、さらに、インクジェット法により電解質層および負極電解質層を積層させて積層体とし、これを集電体などで挟持して、正負極の電極リードだけが電池外にでるように、電池外装材で封止して製造することができる。

【0089】

ゲル電解質は、当該電解質層、正極、負極に含まれ得るが、同一のゲル電解質を使用してもよく、それぞれ異なるゲル電解質を用いてもよい。

【0090】

また、電解質スラリーの塗布方法は、特に限定されないが、ピエゾ型のインクジェット法により塗布されるのが好ましい。これにより、極めて薄い高分子電解質層を形成することが可能である。電解質スラリーの粘度は、上述した正極スラリーと同様にすればよい。なお、塗布する電解質層の大きさは、電極形成部サイズよりも若干大きくすることが多い。

【0091】

塗布した電解質スラリーは、上述した正極スラリーと同様にして、乾燥および重合を行えばよい。

【0092】

さらに、重合させた電解質スラリーに、負極活性物質層を形成する方法としては、所望の濃度勾配を有するように、上述した方法と同様にしてインクジェット法などが挙げられる。

【0093】

かような方法により集電体上に作製した積層体を、別の集電体などで挟持して、正負極の電極リードだけが電池外にでるように、電池外装材で封止して製造することができる。

【0094】

電池外装材としては、使用する際の外部からの衝撃、環境劣化を防止するために用いるとよい。例えば、高分子フィルムと金属箔を複合積層したラミネート素材からなる外装材をその周辺部を熱融着にて接合するか、あるいは、袋状にしたその開口部を熱融着することにより密閉されてなり、この熱融着部から正極リード端子、負極リード端子を取り出す構造としたものである。このとき正負極の各リード端子を取り出す個所は特に1箇所に限定されない。また電池ケースを構成する材質は上記のものに限定されず、プラスチック、金属、ゴム等、あるいはこれらの組み合わせによる材質が可能であり、形状もフィルム、板、箱状等のものを使用できる。また、ケース内側と外側とを導通するターミナルを設け、ターミナルの内側に集電体を、ターミナルの外側にリード端子を接続して電流を取り出

す方法も適用できる。

【0095】

本発明のゲル電解質電池としては、例えば、リチウムイオン二次電池、ナトリウムイオン二次電池、カリウムイオン二次電池、マグネシウムイオン二次電池、カルシウムイオン二次電池などのゲル電解質電池が挙げられる。しかし、実用性の観点から、好ましくは、リチウムイオン二次電池である。

【0096】

本発明の第4は、バイポーラ型の電池である。本発明の電極を用いたゲル電解質電池としては、特に制限されるものではなく、例えば、形態・構造で区別した場合には、積層型（扁平型）電池、巻回型（円筒型）電池など、従来公知のいずれの形態・構造にも適用し得るものである。また、ゲル電解質電池内の電気的な接続形態（電極構造）で見た場合、バイポーラ型ではない（内部並列接続タイプ）電池およびバイポーラ型（内部直列接続タイプ）電池のいずれにも適用し得るものである。バイポーラ型電池では、通常の電池に比べて単電池の電圧が高く、容量、出力特性に優れた電池を構成できる。

【0097】

また、ゲル電解質電池は液漏れが生じないので、液絡の問題が無く信頼性が高く、かつ簡易な構成で出力特性に優れた電池を形成することができる点では有利である。更に、正極活物質としてリチウム一遷移金属複合酸化物を用いたゲル電解質電池では、反応性、サイクル耐久性に優れ、低コストな材料であるから、これらの材料を正極に用いることにより、出力特性により優れた電池を形成することができる点では有利である。また、積層型（扁平型）電池構造を採用することで簡単な熱圧着などのシール技術により長期信頼性を確保でき、コスト面や作業性の点では有利である。しかし、本発明のゲル電解質電池は、優れた電池を得るために、バイポーラ型のリチウムイオン二次電池（以下、単に「バイポーラ電池」とも記載する。）として用いるのが好ましい。

【0098】

本発明の第5は、本発明のゲル電解質電池、好ましくはバイポーラ電池を複数個接続して構成した組電池である。すなわち、本発明のバイポーラ電池を少なくとも2個以上用いて直列および／または並列に接続して構成し組電池化することにより、高容量、高出力の電池モジュールを形成することが出来る。そのため、使用目的ごとの電池容量や出力に対する要求に、比較的安価に対応することが可能になる。

【0099】

本発明のゲル電解質電池は、上述のように各種特性を有している。従って、エネルギー密度および出力密度に関して、とりわけ厳しい要求がなされる車両、例えば、電気自動車やハイブリッド電気自動車等の駆動用電源として好適であり、燃費、走行性能に優れた電気自動車、ハイブリッド自動車を提供できる。例えば、電気自動車ないしハイブリッド電気自動車の車体中央部の座席下に組電池を駆動用電源として搭載するのが、社内空間およびトランクルームを広く取れるため便利である。ただし、本発明では、これらに何ら制限されるべきものではなく、電池は、車両の床下、トランクルーム、エンジンルーム、屋根、ボンネットフード内などに設置することができる。なお、本発明では、組電池だけではなく、使用用途によっては、バイポーラ電池を搭載するようにしてもよいし、これら組電池とバイポーラ電池を組み合わせて搭載するようにしてもよい。また、本発明のバイポーラ電池および／または組電池を駆動用電源として搭載することのできる車両としては、上記の電気自動車やハイブリッド電気自動車が好ましいが、これらに制限されるものではない。

【実施例】

【0100】

以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明する。

【0101】

実施例1

・正極インクの調製

正極活物質としてスピネル型 LiMn₂O₄（平均粒子径：0.6 μm、90 g）、導電材としてアセチレンブラック（5 g）、結着材としてポリフッ化ビニリデン（5 g）、電解質塩としてLiBETI（40 g）、電解質高分子として特開2002-110239号公報記載の方法に準じて合成したエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのマクロマー（40 g）、および光重合開始剤としてベンジルメチルケタール（電解質高分子に対して0.1質量%）を混合後、溶媒としてアセトニトリル（820 g）添加して、正極インク1としてのスラリーを調整した。25℃での正極インク1の粘度は、3 cPであった。

【0102】

次に、正極インク1で添加したのと同量の正極活物質、導電材、結着材、電解質高分子、光重合開始剤に電解質塩LiBETI 30 gを混合後、溶媒としてアセトニトリル（830 g）を添加し、電解質塩の濃度が正極インク1よりも薄い正極インク2を調整した。25℃での正極インク2の粘度は、3 cPであった。

【0103】

さらに、正極インク1で添加したのと同量の正極活物質、導電材、結着材、電解質高分子、光重合開始剤に電解質塩LiBETI 20 gを混合後、溶媒としてアセトニトリル（840 g）を添加し、電解質塩の濃度が正極インク1よりも薄い正極インク3を調整した。25℃での正極インク3の粘度は、3 cPであった。

【0104】

・負極インクの調製

負極活物質として粉碎したグラファイト（平均粒子径0.6 μm、90 g）、導電材としてアセチレンブラック（5 g）、結着材としてポリフッ化ビニリデン（5 g）、電解質塩としてLiBETI（40 g）、電解質高分子として正極インクに用いたのと同様のポリエチレンオキシドとポリプロピレンオキシドとのマクロマー（40 g）、および光重合開始剤としてベンジルメチルケタール（電解質高分子に対して0.1質量%）を混合後、溶媒としてアセトニトリル（820 g）添加して、負極インク1としてのスラリーを調整した。25℃での負極インク1の粘度は、3 cPであった。

【0105】

次に、負極インク1で添加したのと同量の負極活物質、導電材、結着材、電解質高分子、光重合開始剤に電解質塩LiBETI 30 gを混合後、溶媒としてアセトニトリル（830 g）を添加し、電解質塩の濃度が負極インク1よりも薄い負極インク2を調整した。25℃での負極インク2の粘度は、3 cPであった。

【0106】

さらに、負極インク1で添加したのと同量の負極活物質、導電材、結着材、電解質高分子、光重合開始剤に電解質塩LiBETI 20 gを混合後、溶媒としてアセトニトリル（840 g）を添加し、電解質塩の濃度が負極インク1よりも薄い負極インク3を調整した。25℃での負極インク3の粘度は、3 cPであった。

【0107】

<電解質インクの調製>

電解質高分子として正極インクで用いたのと同じポリエチレンオキシドとポリプロピレンオキシドとのマクロマー（160 g）、電解質塩としてBETI（80 g）、および光重合開始剤としてベンジルメチルケタール（電解質高分子に対して0.1質量%）を準備し、これに溶媒としてアセトニトリル（760 g）を加えた。これを十分に攪拌して、電解質インクとしてのスラリーを調製した。このインクの粘度は2 cPであった。

【0108】

<電池の作製>

調製したインクおよび市販のインクジェットプリンターを用いて、以下の手順により、電池を作成した。なお、上記のインクを使用した場合、溶媒であるアセトニトリルがインクジェットプリンターのインク導入部分にあるプラスチック部品を溶解させてしまう問題があった。よって、インク導入部分にある部品を金属製の部品と交換し、インク溜から直

接金属部品にインクを供給した。また、インクの粘度が低く、活物質が沈殿する懸念があったので、インク溜りを常に回転翼を用いて攪拌した。

【0109】

インクジェットプリンターは、市販のコンピューターおよびソフトウェアによって制御された。正極層を作製する際には、調製した正極インク1～3を、それぞれ用いた。正極は、コンピューター上で作成したパターンを、インクジェットプリンターを用いて印刷することによって作製された。なお、金属箔やゲル電解質膜を直接プリンターに供給する事は困難だったので、A4版上質紙にこれらを貼り付け、これをプリンターに供給し、印刷した。

【0110】

上記改造を施したインクジェットプリンターに正極インク1～3をそれぞれ導入し、コンピューター上で作成したパターンを、集電体としての厚さ20μmのステンレス箔上に印刷した。すなわち、集電体上に始めに、正極インク1で厚さ5μmの正極薄膜層1を印刷した。次に、正極薄膜層1上に正極インク2で厚さ5μmの正極薄膜層2を印刷した。さらに、正極薄膜層2上に正極インク3で厚さ5μmの正極薄膜層3を印刷した。なお、各正極薄膜層は印刷するごとに溶媒を乾燥させるため、60℃の真空オープン中で2時間乾燥を行った。

【0111】

正極薄膜層1～3を、真空中、紫外線を20分間照射し、正極薄膜層1～3内にゲル電解質を保持させた。このようにして、3回のパターン印刷によって正極活物質層表面から集電体側に向かって電解質塩の濃度が大きくなるような濃度勾配を有する正極層を形成した。

【0112】

次に、上記改造を施したインクジェットプリンターに電解質インクを導入し、前記正極層上に、前記正極層から少しはみ出る程度に、電解質インクを印刷した。形成されたゲル電解質膜は、ムラがなく、均一に形成された。印刷後、溶媒を乾燥させるために60℃の真空オープン中で2時間乾燥を行った。乾燥後、電解質高分子を重合させるために、真空中、紫外線を20分間照射し、正極層上にゲル電解質膜を形成した。

【0113】

さらに、上記改造を施したインクジェットプリンターに負極インク1～3それぞれを導入し、コンピューター上で作成したパターンを、前記ゲル電解質膜上に印刷した。すなわち、ゲル電解質膜上に始めに、負極インク1で厚さ5μmの負極薄膜層3を印刷した。次に負極薄膜層1上に負極インク2で厚さ5μmの負極薄膜層2を印刷した。さらに、負極薄膜層2上に負極インク3で厚さ5μmの負極薄膜層3を印刷した。なお、各負極薄膜層は印刷するごとに溶媒を乾燥させるため、60℃の真空オープン中で2時間乾燥を行った。

【0114】

負極薄膜層1～3を、真空中、紫外線を20分間照射し、負極薄膜層1～3内にゲル電解質を保持させた。このようにして、3回のパターン印刷によって負極活物質層表面から集電体側に向かって電解質塩の濃度が小さくなるような濃度勾配を有する集電体、正極層、ゲル電解質膜、および負極層の積層体を得た。

【0115】

この積層体を、集電体としてのステンレス箔で挟持した。最後に、正負極の電極リードだけが電池外に出るようにアルミラミネート材で封止、成型し、電池とした。

【0116】

比較例1

<正極の作製>

正極活物質としてスピネル型LiMn₂O₄(90g)、導電材としてアセチレンブラック(5g)、結着材としてポリフッ化ビニリデン(5g)、および、溶媒としてアセトニトリル(100g)を用いて正極スラリーを調整した。前記スラリーを、集電体である

ステンレス箔（厚さ $20\mu\text{m}$ ）の片面にコーティーにより塗布した。次に、塗布したスラリーを 110°C 程度で乾燥させ、厚さ $15\mu\text{m}$ の正極層を有する正極を作製した。

【0117】

<負極の作製>

負極活物質として粉碎したグラファイト（平均粒子径 $0.6\mu\text{m}$ 、 90g ）、導電材としてアセチレンブラック（ 5g ）、結着材としてポリフッ化ビニリデン（ 5g ）、および溶媒としてアセトニトリル（ 100g ）を用いて負極スラリーを調整した。前記負極スラリーを、正極を塗布したステンレス箔の反対の面に塗布した。次に、塗布した負極スラリーを 110°C 程度で乾燥させて、厚さ $15\mu\text{m}$ の負極層を作製した。

【0118】

<ゲル電解質層（膜）の作製>

電解質高分子として実施例1で用いたのと同じポリエチレンオキシドとポリプロピレンオキシドとのマクロマー（ 160g ）、溶媒としてN-メチルピロリドン（ 240g ）、電解質塩として 1.0M のLiBETI（ 80g ）、重合開始剤としてベンジルメチルケタール（電解質高分子に対して 0.1 質量%）とを溶解させてプレゲル溶液とした。このプレゲル溶液をセパレーターとしてPP製不織布（厚さ $100\mu\text{m}$ ）に含浸させ、不活性雰囲気下で 90°C で熱重合を行った。

【0119】

<電池の作製>

上述の通り作製した電極（正極および負極）に、高分子電解質に用いたものと同じプレゲル溶液を含浸させ、不活性雰囲気下で 90°C で熱重合させることにより、電極内にゲル電解質を保持させた。

【0120】

正極と負極とで電解質を保持させたセパレーター（ゲル電解質）を挟持した。さらに、電池外装材であるアルミラミネートフィルムで封止し、電池を作製した。

【0121】

<評価>

実施例1の本発明の電池、および、比較例1の電池を恒温槽に入れ、電池温度を 25°C とした後、充放電装置を用いて放電性能試験を行った。

【0122】

放電性能試験は、定電流定電圧充電することにより電池を満充電（ 4.2V ）まで充電し、 20CA の電流レートで 2.5V まで定電流放電を行った後、高率放電時の放電容量を測定し、放電率（ 20CA での放電容量／電池の理論容量× 100 ）を求めることにより行った。その結果を表1に示す。

【0123】

なお、電池の理論容量は、正極活物質の理論容量と、正極活物質塗布量から求められる。

【0124】

【表1】

	実施例1	比較例1
高率放電時の放電率（%）	21	12

【0125】

表1において、比較例1の電池の放電率は 12% であるのに対し、実施例1の電池は 21% であり、本発明の電池性能は優れることが示されている。

【図面の簡単な説明】

【0126】

【図1】一般的なゲル電解質電池用電極および電解質層の模式図を示す。

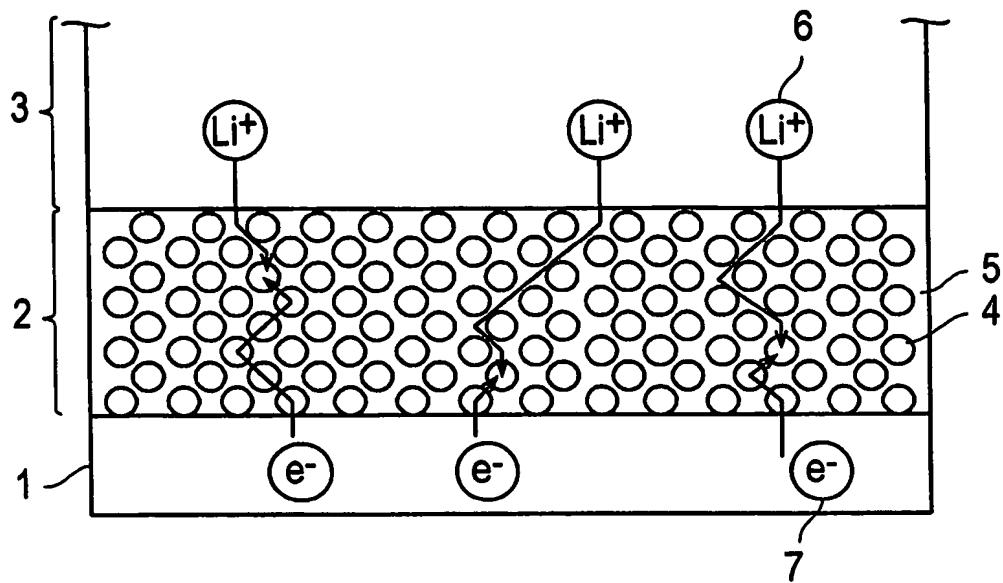
【図2】本発明のゲル電解質電池用電極および電解質層の模式図を示す。

【符号の説明】

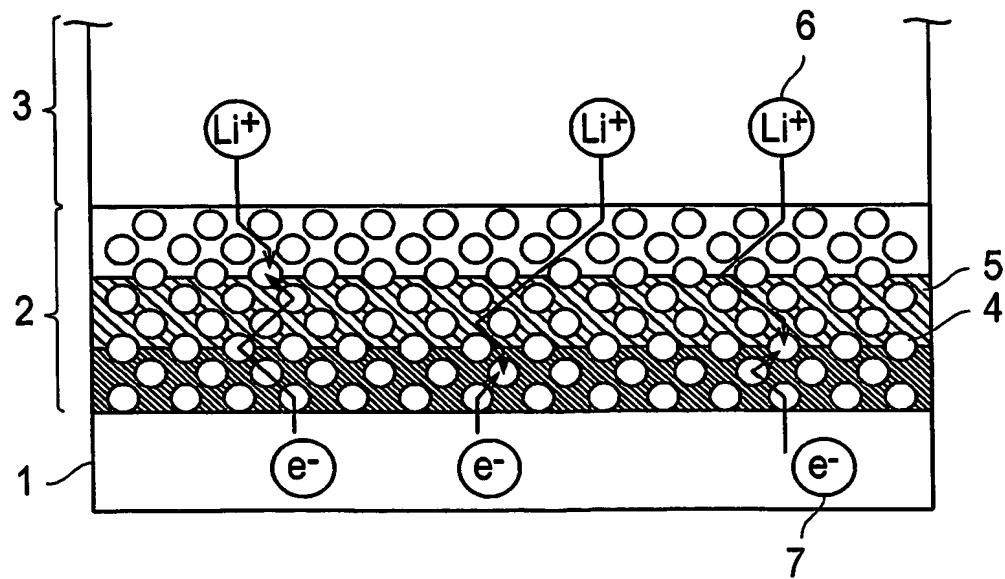
【0127】

- 1 … 集電体、
- 2 … 電極活性物質層、
- 3 … 電解質層（電解質膜）、
- 4 … 電極活性物質、
- 5 … 電解質、
- 6 … Liイオン、
- 7 … 電子。

【書類名】 図面
【図1】



【図2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 高電流レート放電時に、優れた電池性能を發揮できるゲル電解質電池を提供する。

【解決手段】 集電体上の電極活性物質層において、前記電極活性物質層表面から集電体側に向かって電解質塩の濃度勾配を有することを特徴とするゲル電解質電池用電極により、上記課題は解決される。

【選択図】

図 2

特願 2003-283975

出願人履歴情報

識別番号

[000003997]

1. 変更年月日

1990年 8月31日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

氏 名

日産自動車株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.